

S u m m a r y.

A osmometric study of alloxane and dimethylloxane.

By the osmometric method using a rush membrane the mesohydric tautomerism of alloxane have been ascertained. One molecule of water in this compound as well in the dimethylalloxane is not crystalline but chemically bounded. Two molecules of dimethylalloxane forms with two HCl an anomalous salt which is decomposed by the excess of butanol.

*Institut of Physical Chemistry,
Slovak Technical University,
Bratislava.*

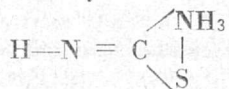
Literatúra:

1. B. Stehlik a A. Tkáč, Chem. zvesti 3, 33 (1949).
2. B. Stehlik a A. Tkáč, ibid. 3, 164 (1949).
3. B. Stehlik, ibid. 2, 261 (1948).
4. B. Stehlik, ibid. 1, 252 (1947).

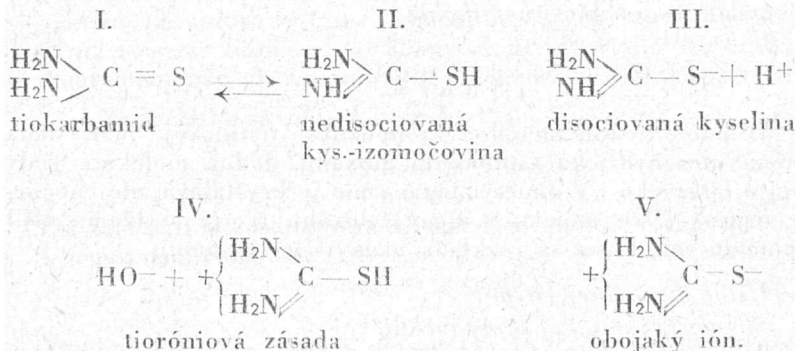
Osmometrická štúdia tiomočoviny

ALEXANDER TKÁČ

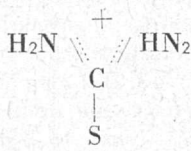
*H. Lecher*¹⁾ a jeho spolupracovníci vo svojich prácach o konštitúcii tiomočoviny poprelí názor *E. A. Wernera*²⁾, ktorý formuloval tiomočovinu štruktúrnym vzorcom:



Spomínaní autori predpokladajú, že tiomočovina reaguje vo vodných roztokoch podľa niektorého z týchto vzorcov:



Vo svojich počiatočných prácach sa *H. Lecher* a *C. Heuck*³⁾ rozhodli pre obojaký ión (V). Tento náhľad však neskoršie *H. Lecher* a *T. Heydweiller*⁴⁾ upravili v tom smysle, že sa vytvára rovnovážny stav medzi obojakým iónom (V) a tiokarbamidom (I). Za tejto rovnováhy medzi dvoma tautomernými vzorcami prevláda pri samotnej tiomočovine v značnej miere obojaký ión, pri N-alkylderivátoch, ktorých fyzikálne vlastnosti hovoria proti vnútornej soli, vzorec tiokarbamidu (I). Konečne však *H. Lecher* a *W. Siefken*⁵⁾ na podklade svojich experimentálnych prác ustúpili od obojakého iónu (V) a priklonili sa ku klasickej tiokarbamidovej formulácii. *W. K. F. Kohlrausch* a *J. Wagner*⁶⁾ pozorovaním Ramanových spektier prichádzajú k pôvodnej koncepcii *H. Lechera* a píšú tiomočovinu ako obojaký ión:



Rôznosť názorov na konštitúciu tiomočoviny dá sa vysvetliť mezohydričkou tautomériou. Keď pri tautomérii pohyblivý vodík sa umiestuje na kyslíku, dusíku, alebo síre, nejde podľa *L. Huntera*⁷⁾ o smes oboch tautomerných foriem, ale o jedinú látku, ktorá má dvojakú povahu preto, lebo skutočný stav molekuly nezodpovedá ani jednému z tautomerných vzorcov, ale leží na prechode medzi nimi. Takýto vodík, ktorý nie je viazaný iba k jednému atomu, ale leží medzi dvoma atomami, s ktorými sa spojuje, môžeme považovať za vodíkový mostík. Spomenutý autor⁸⁾ uvádza, že vodíkový mostík N—H...S môže sa vyskytovať v takých slúčeninách, kde síra sa zúčastňuje na tautomerii tým, že alebo pohyblivý vodík prijíma, alebo ho odovzdáva. Preto je vodíkový mostík napríklad v tioakrydone, avšak nie v tiodifenylnamíne. Preto *L. Hunter* predpokladá, že je pravdepodobne aj tiomočovine. Tento jeho náhľad sa experimentálne potvrdil osmometrickou metódou.

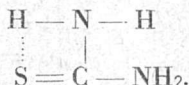
Výsledky merania

sú zakreslené na obrázku č. 1 a zostavené do tabuľky č. I.

Tiomočovina má trstinové číslo $x=3$ pre metanol a etanol, $x=2$ pre propanol a butanol. Nesúmeriteľnosť čísel 3 a 2 svedčí o koordinácii alkoholov k jednému vodíku podobne, ako to bolo u močoviny⁹⁾, s tým rozdielom, že zmena koordinačného čísla o jedničku je u močoviny medzi metanolom a etanolom.

Rozbor trstinových čísel tiomočoviny, celkom obdobne, ako u močoviny⁹⁾, vedie k *L. Hunterom* predpokladanému vysvetlo-

vaniu mezohydrickej tautomérie zatvorením vodíka do chelátového kruhu:



Anomálna soľ tiomočoviny s kyselinou chlorovodíkovou, podobná anomálnej soli zistenej u močoviny⁹⁾ $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3\text{HCl}$, nedala sa dokázať. Na grafe č. 2, kde sú na poradnicu nanášané extrapolované počiatkové rýchlosti osmózy jednotlivých smesi tiomočoviny a kyseliny soľnej a na úsečku ich objemové složenie, nedá sa pozorovať ostré minimum, lebo obidve ramená krivky takmer splyvajú v priamku. Meranie smesi tiomočoviny a kyseliny soľnej v pomere 3 : 1 za postupného pridávania etanolu alebo butanolu nemohlo rozhodnúť, či jestvuje anomálna soľ, lebo trstinové čísla 13 a 9 sú súčtom trstinových čísel tiomočoviny a kyseliny soľnej $3 \times 3 + 4 = 13$, $3 \times 2 + 3 = 9$. I tak by však mohla byť anomálna soľ v roztoku, ale nedá sa dokázať, lebo pridávanie alkoholu ju mohlo rozrušiť, ako to bolo u aloxánu¹⁰⁾.

Tabuľka č. I.

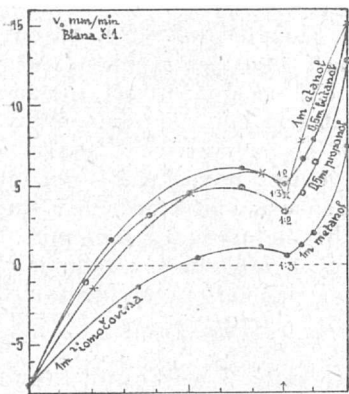
A	B	A : B	X
1m metanol	1m tiomoč.	9 : 3	3
1m etanol	—, —	9 : 3	3
0,5m propanol	—, —	8 : 2	2
0,5m butanol	—, —	8 : 2	2
1/3m HCl	—, —	?	?
1m etanol	1/9m smes*)	13 : 9	13
0,5m butanol	—, —	18 : 9	9

*) smes: 0,5 m tiomočovina a 1/3 m HCl v objemovom pomere 2:1.

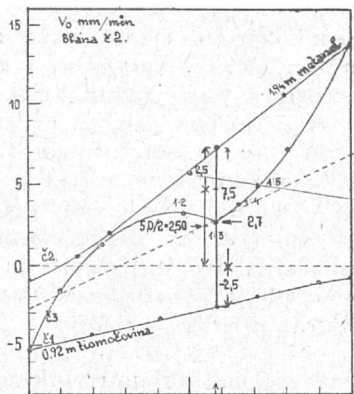
Zdanlivo záporná osmóza.

Pri skúmaní tiomočoviny osmometrickou metódou sa zistilo, že tiomočovina sa chová odlišne od všetkých látok doteraz skúmaných.

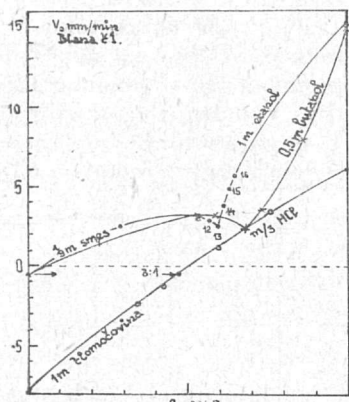
Ak sa trstinová blana naplní roztokom tiomočoviny a ponorí do destilovanej vody, potom sa stĺpec roztoku, ktorý sa vytvoril v kapiláre osmometra pri nasadení blany, snižuje. Pri vhodnej koncentrácii tiomočoviny je snižovanie rýchlejšie, ako pokles menisku v kapiláre, keď blana je naplnená samotnou destilovanou vodou. Snižovanie menisku sa s rastúcim časom spomaľuje a blíži



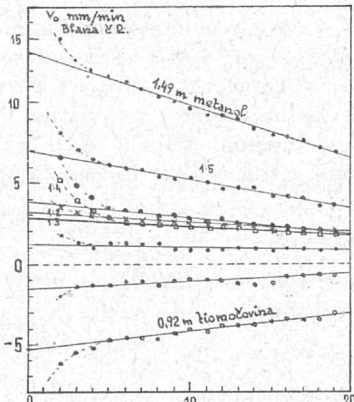
Graf č. 1.



Graf č. 3.



Graf č. 2.



Graf č. 4.

sa k rýchlosti klesania pri naplnení blany destilovanou vodou. Čím väčšia je koncentrácia tiomočoviny, tým rýchlejší je pokles menisku.

Ako výsledné grafy (1, 2), tak aj krivky, podľa ktorých extrapolujeme počiatkové rýchlosti osmózy, sú nového typu. U týchto kriviek sú osobitne charakteristické počiatkové anomálne body, ktoré pri prebytku tiomočoviny ležia na oblúkoch prehnutých opačne, ako tomu býva u iných látok. Pri pridávaní alkoholu sa počiatkové oblúky narovnávajú a pri prebytku majú tvar zvyčajných kriviek (graf č. 3). Vo výsledných grafoch, v ktorých sa značia závislosti počiatkovej rýchlosti osmózy na zložení smesi aj vtedy, ak jedno rameno krivky začína zápornou osmózou, je zrejmy ostrý priesečník, ktorý leží na spojnici bodov označujúcich polovičné rýchlosti čistých zložiek.

Pokusom zistený poznatok, že pri priesečníku oblúkov v dia-grame býva rýchlosť osmózy polovičná, než akú by sme čakali

podľa smešovacieho počtu, názorne ukazuje graf. č. 4. Sú tu zakreslené tri krivky. Krivka č. 1 značí závislosť rýchlosti osmózy na koncentrácii tiomočoviny, krivka č. 2 na koncentrácii metanolu. Krivky sú zakreslené tak, že koncentrácia 0,92 m tiomočoviny sa nanáša od ľava a koncentrácia 1,94 m metanolu od prava. Pri priesečníku oblúkov krivky č. 3 je rýchlosť menisku 2,7 mm/min. Rýchlosť samotnej tiomočoviny pri koncentrácii, ktorá je vo smesi, je —2,5 mm/min., rýchlosť samotného metanolu 7,5 mm/min. Súčet posledných dvoch rýchlostí je 5,0 a polovička z toho je 2,5. Táto hodnota je v dobrom súhlase s nameranou rýchlosťou (2,7 mm/min.).

Približný výpočet objemu vniknutej vody a uniknutej tiomočoviny za prvú minútu.

Pri osmóze prepustnou blanou vniká voda do roztoku a súčasne rozpustená látka uniká z roztoku do vody vo valci. Pohyb menisku v kapiláre je určený rozdielom medzi objemom vniknutej vody a unikajúcej rozpustnej látky. Vyjadrujeme objemy dĺžkami kapilárneho stĺpca. Keď za 1 minútu vnikne do roztoku objem vody v_1 a unikne objem rozpustenej látky v_2 , zmení sa objem roztoku o

$$(1) \quad v_0 = v_1 - v_2.$$

Podľa B. Stehlika¹¹⁾ sa mení rýchlosť menisku v_t s časom t podľa vzťahu

$$(2) \quad v_t = v_0 \cdot e^{-\lambda t} = v_0 (1 - \lambda t),$$

kde λ je konštanta prepustnosti, a v_0 počiatočná rýchlosť, pretože pôvodná koncentrácia c_0 sa znižuje na hodnotu c_t podľa vzťahu

$$(3) \quad c_t = c_0 e^{-\lambda t} = c_0 (1 - \lambda t).$$

Za prvú minútu sa zmení koncentrácia roztoku o

$$(4) \quad c_0 - c_1 = \Delta c.$$

Keď objem roztoku v blane je V , uniklo $\frac{c_0 \lambda V}{1000}$ molov. Keď molekulová váha tiomočoviny je M a jej špecifická hmota s , je objem uniknutej tiomočoviny

$$(5) \quad \frac{c_0 \lambda V M}{1000 s}$$

Tento objem znamená pokles menisku v kapiláre o dĺžku v_2 , ktorá je daná vzťahom

$$(6) \quad \frac{c_0 \lambda V M}{1000 s} = 2 \pi r v_2,$$

kde r je polomer kapilárneho prierezu.

Hmota ortuti m^* o špecifickej hmote s^* má objem $\frac{m^*}{s^*}$, ktorý vyplní dĺžku kapiláry v^* : (7) $\frac{m^*}{s^*} = 2\pi r v^*$

Keď (6) delíme (7) dostaneme vzťah pre pokles menisku, ktorý spôsobí uniknutá tiomočovina

$$(8) \quad v_2 = \frac{C_0 V s^* v^* M \lambda}{1000 m^* s}$$

Ako sa našlo z neskoršie uvedeného výpočtu, je $\lambda \log e = 0,0346 \text{ min}^{-1}$. Pri pokuse s ortuťou bolo $m^* = 2,6676 \text{ g}$, $s^* = 13,55$, $v^* = 17,3 \text{ cm}$, ďalej $c_0 = 0,92 \text{ m}$, $V = 3,65 \text{ cm}^3$, $s = 1$. Tiomočovina, ktorá unikla za prvú minútu spôsobila pokles menisku

$$v_2 = \frac{0,94 \cdot 3,65 \cdot 13,55 \cdot 17,3 \cdot 76 \cdot 12 \cdot 0,0346}{1000 \cdot 1 \cdot 2,6676 \cdot 0,4343} = 18,29 \text{ mm.}$$

Skutočné poklesnutie menisku v prvej minúte je prakticky rovné počiatocnej rýchlosti $v_0 = -5,86 \text{ mm}$.

Podľa rovnice (1) vzniklo teda súčasne množstvo vody, ktoré znamená zvýšenie menisku o $v_1 = v_0 + v_2 = -5,86 + 18,29 = 12,43 \text{ mm}$.

Tabuľka č. II.

t	h_t	h_{t+10}	$10 v_{t+5}$	$-10 v^*_{t+5}$	$10 v^0_{t+5}$	$\log v^0_{t+5}$	$\log v^0_{t+10}$	$5 \lambda \log e$
3	673	435	-238	28,5	-210	322	248	74
4	645	415	-230	27,3	-203	308	238	70
5	619	396	-223	26,1	-197	297	198	96
6	595	380	-215	25,0	-190	278	202	76
7	570	360	-210	23,9	-186	270	152	118
8	545	345	-200	22,8	-187	$1472 \times 0,2$ $\frac{294}{173}$ $\frac{467}{173}$	$\frac{434 \times 0,4}{173 \times 2} = 346$	$10 \lambda \log e = 0,346 \text{ min}^{-1}$
9	522	327	-195	21,9	-173			
10	498	323	-175	20,7	-154			
11	477	298	-179	19,8	-159			
12	456	295	-161	18,7	-142			

Pri úvahe sme počítali s objemom pevnej tiomočoviny. Výpočet môže však byť nesprávny, lebo tiomočovina môže byť hydratovaná a môže so sebou odnášať časť vody. Unikajúca tiomočovina spôsobuje potom väčší pokles menisku než s akým sme počítali a vznikanie vody do roztoku je väčšie, než ku ktorému sme výpočtom prišli.

Ale aj tak, keď k tomuto neprizeráme, dokázali sme, že záporná osmóza tiomočoviny je iba zdanlivá. Klesanie menisky nie je teda spôsobené unikaním vody prepustnou blanou z roztoku do rozpúšťadla, ale je to dôsledok toho, že objem vody vnikajúcej osmoticky do roztoku je menší, ako objem rozpustenej látky, ktorý súčasne uniká z roztoku.

V ý p o č e t v_0 a λ ukazuje tabuľka č. II.

Meranie trvalo 24 polminút. V prvom stĺpci je písaný čas od 3.—12. polminúty. Poloha menisky je zapísaná do 24. polminúty najprv v druhom, potom v treťom stĺpci. Rozdiel hodnôt 3. a 2. stĺpca sa značí do ďalšieho. Dostanú sa tak desaťnásobky priemernej rýchlosti menisky v čase $t+5$ polminút.

$$10 v_{t+5} = h_{t+10} - h_t$$

Rýchlosť menisku v kapiláre v_0 je složená z rýchlosti spôsobenej osmotickým tlakom roztoku v^0 a z rýchlosti pôsobenej hydrostatickým tlakom kvapaliny v kapiláre v^*

$$(9) v_0 = v^0 + v^*$$

pričom v^* je priamoúmerná hydrostatickému tlaku a teda výške kvapalínového stĺpca h :

$$(10) v^* = -a \cdot h,$$

kde a je konštanta prístroja. Pre túto sa našla hodnota $a = 0,00523 \text{ polmin.}^{-1}$ podľa čoho v smysle rovnice (10) dostaneme vzťah:

$$(11) -10 v^* = 0,0523 \cdot h,$$

Do piateho stĺpca sa píšú hodnoty $-v_{t+5}^*$, ktoré sme vypočítali z rovnice (11) pre príslušné hodnoty h_{t+5} , t. j. pre hodnoty uvedené v dolnej polovici druhého stĺpca a v hornej polovici tretieho. Rozdiel týchto stĺpcov značí sa do ďalšieho. V smysle (9) dostali sme desaťnásobky priemernej rýchlosti menisku spôsobenej osmózou v čase $t+5$:

$10 v_{t+5}^0 = 10 v_{t+5} - 10 v_{t+5}^*$. Mantisy ich logaritmov sa píšú postupne do ďalších dvoch stĺpcov skrátených na polovicu, takže v prvom z nich máme mantisy $\log v_{t+5}^0$. V poslednom stĺpci je rozdiel obidvoch predchádzajúcich. V smysle (2) dostaneme tak hodnoty 5λ znásobené mantisou $\log e$:

$$5 \lambda \log e = \log v_{t+5}^0 - \log v_{t+5}$$

Keď súčet posledného stĺpca znásobíme 0,4, t. j. delíme 25 a násobíme 10, dostaneme hodnotu 10λ znásobenú mantisou $\log e$, t. j. 434. Odhadom $e^{10 \lambda} = v_0$: $v_0^{10} = \frac{210}{0,154} = 1,4$ a z toho $10 \lambda \log e = \log 1,4 = 0,2$ presne teda 0,173 polminút.⁻¹ t. j. 0,346 minút.⁻¹. Súčet prvého z kratších stĺpcov delíme 5 a dostaneme tak priemernú hodnotu mantisy $\log 10 v_{t+5}^0$. Keď k nej pripočítame $10 \lambda \log e$, t. j. číslo 173, vynechajúc v súčte tisícovky, ktoré patria do nepísanej charakteristiky, dostaneme v smysle (2) mantisu

$$\log 10 v_0 = \log v_{t+5}^0 - 10 \lambda \log e.$$

Z rozdielu výšky menisky 4. a 3. polmin. odhadneme, že rýchlosť je asi 3mm/polmin. K mantise 467 patrí teda hodnota $v_0 = -2,93 \text{ mm/polmin.}$, t. j.

$$v_0 = -5,86 \text{ mm/min.}$$

S ú h r n.

Osmometrickou metódou za použitia trstinovej blany potvrdila sa mezohydrická tautomeria tiomočoviny. Pozorovaná

osmóza trstinovou blanou do roztoku tiomočoviny je len zdánlivo záporná, lebo objem uniknutej tiomočoviny je väčší, ako objem osmózou vniknutej vody.

*Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y.

A. Tkáč: Osmometric study of thiourea. By the osmometric method using a rush membrane, the mesohydric tautomerism of thiourea has been ascertained. The observed osmosis through the rush membrane in a solution of thiourea is only apparently negative, the moving away of thiourea being greater than the real osmosis of water.

*Institut of Physical Chemistry,
Technical University, Bratislava.*

L i t e r a t ú r a :

1. *H. Lecher*, Liebigs Annalen der Chemie 445, 77, (1925)
2. *E. A. Werner*. Soc. 101, 2185 (1912)
3. *H. Lecher — C. Heuck*, Lieb. Ann. d. Chem. 438, 189 (1924)
4. *H. Lecher — T. Heyweiller*, Lieb. Ann. d. Chem., 445, 35, (1945)
5. *H. Lecher — W. Siefken*, Lieb. Ann. d. Chem. 456, 199, (1927)
6. *W. R. F. Kohlrusch — J. Wagner*, Zeit. Phys. Chem., 45, 229, (1940)
7. *L. Hunter*, J. Chem. Soc. 306, (1945)
8. *L. Hunter*, Am. Rep., 43, 141, (1946)
9. *B. Stehlik — A. Tkáč*, Chem. zvesti, 2, 33, (1949)
10. *B. Stehlik*, Chem. zvesti 3, (1949)
11. *B. Stehlik*, Coll. 9, 434, (1937)

Doplňok k zriedovacej tabuľke pre zadržiny a k tabuľke presýtenia

M. GÄRTNER

A. Doplnok k zriedovacej tabuľke (1)

Čísla nasýtenia sacharózy v melase nízkej čistoty v rozdielnych rokoch a v melase odlišného pôvodu sa môžu veľmi odchyľovať od čísel nasýtenia používaných často v praxi. (*Claassen* 2). V prácach, ktoré uverejnili *Grut* (3) a ďalej *Hrubý* a *Kasjanov* (4), vyplýva z rozsiahleho číselného materiálu dôkaz, že nie je dovolené prenášať čísla nasýtenia stanovené cudzím autorom na pomery vlastného závodu. Preto treba, aby pre každý závod sa tieto čísla stanovili osobitne. V každej kampani má sa toto stanovenie opakovať, a najmä pri každej pozorovateľnej zmene vlast-